

23.01.04



# BREVET D'INVENTION

REC'D 09 FEB 2004

WPO

PCT

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Best Available Copy

Fait à Paris, le 13 JAN. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

FCI/EP200 4 / U U U 1 4 2  
23.01.04

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

**BR1**

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

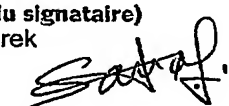
DB 540 e / 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>7 JAN 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0300086</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>7 JAN. 2003</b>		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  ATOFINA DEPARTEMENT PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE M. Tarek SARRAF 4-8 Cours Michelet LA DEFENSE 10 92091 PARIS LA DEFENSE	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) AM 1913/TS/MHB			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) METALLOCENES PONTES DU GROUPE III A BASE DE LIGANDS CYCLOPENTADIENYLE-FLUORENYLE			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b> (Cochez l'une des 2 cases)		<input type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA RESEARCH	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	Zone Industrielle C	
	Code postal et ville	17 118 11 SENEFFE (FELUY)	
	Pays	BELGIQUE	
Nationalité		BELGE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page

REMISE DES PIÈCES  
DATE **7 JAN 2003**  
LIEU **75 INPI PARIS**  
N° D'ENREGISTREMENT **0300086**  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		
Nom	SARRAF	
Prénom	Tarek	
Cabinet ou Société	ATOFINA	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	4-8 Cours Michelet
	Code postal et ville	19 218 10 10 PUTEAUX
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	01 49 00 81 87	
N° de télécopie (facultatif)	01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG <input type="text"/>
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) SARRAF Tarek 		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  C. TRAN



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

Page suite N° 1.../1...



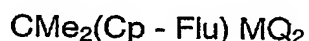
<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>7 JAN 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0300086</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		<b>Réservé à l'INPI</b>	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		AM 1913/TS/MHB	
<b>2 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N°	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		CENTRE NATIONAL DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	
Code APE-NAF		<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	
Domicile ou siège	Rue	3 Rue Michel Ange	
	Code postal et ville	75101 PARIS	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale			
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	
Code APE-NAF		<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	
Domicile ou siège	Rue		
	Code postal et ville	<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	
	Pays		
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<b>21 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>	
SARRAF Tarek 		C. TRAN	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI

**"METALLOCENES PONTES DU GROUPE III A BASE DE LIGANDS  
CYCLOPENTADIENYLE-FLUORENYLE"**

La présente invention se rapporte au domaine de systèmes  
5 catalytiques métallocènes à base d'un composant de type  
cyclopentadiényle-fluorényle contenant un métal du groupe III du tableau  
périodique. Elle se rapporte également à une polymérisation contrôlée  
basée sur ce système catalytique.

Razavi et Ferrara (A. Razavi, J. Ferrara, J. Organomet.  
10 Chem. 435, 299, 1992) montrent que des métallocènes du groupe IV de  
formule



dans laquelle M est un métal du groupe IVB du tableau périodique, Cp -  
Flu est un ligand de type cyclopentadiényle-fluorényle substitué ou non  
15 substitué, CMe<sub>2</sub> est un pont entre le cyclopentadiényle et le fluorényle et  
Q est un hydrocarbure comportant de 1 à 20 atomes ou un halogène,  
sont des précurseurs efficaces pour la polymérisation stéréospécifique et  
stéréosélective du propylène. Une fois activés par un alumoxane, ces  
composés produisent avec de grandes activités du polypropylène  
20 syndiotactique à haut poids moléculaire.

D'autres part, certains complexes alkyle et hydruure de  
lanthanides stabilisés par des ligands cyclopentadiényle sont connus  
depuis environ deux décennies pour agir en tant que catalyseurs  
monocomposants capables de polymériser des α-oléfines (éthylène) et  
25 d'initialiser la polymérisation stéréospécifique de monomères polaires  
tels que des (méth)acrylates, mais il s'agit de quelques exemples isolés.  
Ils sont par exemple décrits dans Ballard et coll. (dans D. G. H. Ballard,  
A. Courtis, J. Holton, J. McMeeking, R. Pearce, Chem. Commun. 1978,  
994), dans Watson et Parshall (dans P. L. Watson, G. W. Parshall, Acc.  
30 Chem. Res. 1985, 18, 51), dans Jeske et coll. (dans G. Jeske, H. Lauke,

H. Mauermann, P.N. Swebston, H. Schumann, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 809), dans Burger et coll. (dans B. J. Burger, M. E. Thompson, D. W. Cotter, J. E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 1566) ou dans Yasuda (dans H. Yasuda, Prog. Polym. Sci. 2000, 25, 573).

Dash et coll. (dans A. K. Dash, A. Razavi, A. Mortreux, C. W. Lehmann, J.-F. Carpentier, Organometallics, 2002, 21, 3238) ont travaillé sur les réactions d'élimination d'amines à partir d'amides homoleptiques  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  où Ln est de l'yttrium, du lanthane ou du néodyme, avec le ligand à pont isopropylidène  $[\text{Cp-CMe}_2\text{-Flu}]^{2-}$ . Les complexes résultants se sont avérés inactifs dans la polymérisation de l'éthylène, même après activation par un alkylmagnésium ou un alkylaluminium.

Qian et coll. (dans C. Qian, W. Nie, J. Sun, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 3283, et dans C. Qian, W. Nie, J. Sun, J. Organomet. Chem., 2001, 626, 171) ont montré que la réaction de métathèse ionique de  $\text{LnCl}_3(\text{THF})_n$ , où Ln représente Y ou Lu, avec l'espèce dilithiée du ligand Cp-CPh<sub>2</sub>-Flu à pont de diphenylcarbone, donne les complexes ioniques structuellement caractérisés  $[(\eta^5, \eta^5\text{-Cp-CPh}_2\text{-Flu})\text{LnCl}_2]^- [\text{Li}(\text{THF})_4]^+$  avec de bons rendements, mais aucune activité de polymérisation n'a été décrite.

Une autre publication du même groupe (C. Qian, W. Nie, J. Sun, J. Organomet. Chem., 645, 82, 2002) publie que le traitement de  $[(\eta^5, \eta^5\text{-Cp-CPh}_2\text{-Flu})\text{LuCl}_2]^- [\text{Li}(\text{THF})_4]^+$  avec du  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  fournissait, avec un faible rendement d'environ 13%, le complexe neutre  $[(\eta^5, \eta^5\text{-Cp-CPh}_2\text{-Flu})\text{LuN}(\text{SiMe}_3)_2]$ , qui s'est avéré initialiser la polymérisation de la caprolactone et du méthacrylate de méthyle (MMA) ; du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) a été produit avec une faible activité à température ambiante et contenait environ 60% de dyades rr.

D'autres tentatives du même groupe (dans C. Qian, W. Nie, Y. Chen, S. Jie, J. Organomet. Chem., 2002, 645, 82, et dans W. Nie, C. Qian, Y. Chen, S. Jie, J. Organomet. Chem., 2002, 647, 114) en vue

d'étendre cette chimie aux métaux lanthanides "légers", comme par exemple La ou Nd, ont échoué ; les synthèses réussies de quelques dérivés  $[(\text{Cp-CPh}_2\text{-Flu})\text{Ln}((\mu\text{-H})_3\text{BH})_2[\text{Li}(\text{THF})_4]^+]$ , où Ln est La ou Nd, également structurellement caractérisés, ressortent d'une stabilisation  
5 stérique du système par une liaison de pontage polyvalente d'anions tridentés  $\text{BH}_4^-$  avec l'atome de lanthanide.

JP-A-07258319 publie la préparation du complexe neutre de carbyle  $\{\eta^5, \eta^5\text{-Cp-CMe}_2\text{-(2,7-tBu}_2\text{-Flu)}\}\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2$  via une procédure en deux étapes et "tout en un" comprenant ladite métathèse  
10 entre  $\text{YCl}_3(\text{THF})_n$  et  $\text{Li}_2[\text{Cp-CMe}_2\text{-(2,7-tBu}_2\text{-Flu)}]$ , suivie d'une transmétallation subséquente avec  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>6</sup>. Le complexe titre n'a été caractérisé que par RMN-<sup>1</sup>H et prétendu initialiser la polymérisation vivante du MMA à 0°C pour donner un polymère avec une moyenne pondérale de distribution de poids moléculaire  $M_w$  de 512 000, un indice  
15 de polydispersité D de 1,66 et 78% de dyades rr. L'indice de polydispersité D est défini par le rapport  $M_w/M_n$  de la moyenne pondérale de poids moléculaire à la moyenne numérique de poids moléculaire.

Il n'existe ainsi aucune méthode unifiée pour préparer avec un bon rendement des composants à base de ligands de  
20 cyclopentadiényl - fluorényle et de métaux du groupe III, ni pour préparer à partir d'eux des systèmes catalytiques possédant une bonne capacité de polymérisation.

En outre, tous les systèmes catalytiques métallocènes connus à base de métaux du groupe IV du tableau périodique requièrent  
25 des agents d'activation coûteux et dangereux et ne conviennent pas pour la polymérisation de monomères polaires.

L'invention a pour but de préparer avec un bon rendement des composants métallocènes pontés à base de ligands de type cyclopentadiényle - fluorényle et à base de métaux du groupe III.

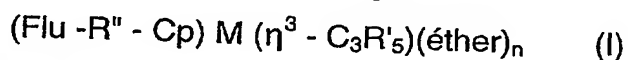
30 L'invention a encore pour but de préparer un composant catalyseur efficace dans la polymérisation contrôlée du styrène.

L'invention a également pour but de préparer des

composants catalyseurs capables de préparer du poly(méthacrylate de méthyle) syndiotactique.

De manière plus générale, l'invention a pour but de préparer des systèmes catalytiques efficaces pour la polymérisation contrôlée de monomères polaires ou non polaires.

En conséquence, l'invention divulgue un composant de catalyseur métallocène de la formule générale



dans laquelle Cp est un ligand cyclopentadiényle, substitué ou non substitué, Flu est un ligand fluorényle, substitué ou non substitué, M est un métal du groupe III du tableau périodique, R'' est un pont structural entre Cp et Flu (position 9) conférant la stéréorigidité du composant, chaque R' est identique ou différent et représente de l'hydrogène ou un radical hydrocarbyle comportant de 1 à 20 atomes de carbone, et n est 0, 1 ou 2.

Les substituants du cyclopentadiényle ne sont soumis à aucune limitation particulière, ils peuvent être identiques ou différents et comprennent des radicaux hydrocarbyle comportant de 1 à 20 atomes de carbone.

Les substituants du fluorényle ne sont soumis à aucune limitation particulière, ils peuvent être identiques ou différents et comprennent des radicaux hydrocarbyle comportent de 1 à 20 atomes de carbone.

Dans le groupe allyle  $\text{C}_3\text{R}'_5$ , R' comprend l'hydrogène ou un hydrocarbyle comportant de 1 à 20 atomes de carbone. Il peut également comprendre un groupe silyle et une chaîne de polybutadiényle.

Le type de pont présent entre le cyclopentadiényle et le fluorényle dans les catalyseurs décrits ci-dessus n'est pas particulièrement limité en soi. Généralement, R'' comprend un groupe alkylidène comportant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe germanium (par exemple un groupe dialkylgermanium), un groupe

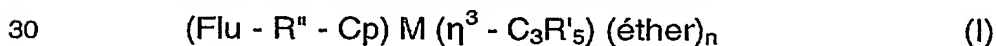


silicium (par exemple un groupe dialkylsilicium), un groupe siloxane (par exemple un groupe dialkylsiloxane), ou un groupe alkylphosphine ou un groupe amine. De préférence, le substituant comprend un radical silyle ou un radical hydrocarbyle comportant au moins un atome de carbone, pour former le pont, ou un radical éthylényle substitué ou non substitué (par exemple -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-). Plus préférentiellement, R" est l'isopropylidène (Me<sub>2</sub>C), Ph<sub>2</sub>C, éthylényle, ou Me<sub>2</sub>Si, et plus préférentiellement R" représente (Me<sub>2</sub>C).

M est de préférence de l'yttrium, du lanthane ou un membre de la série des lanthanides. Dans la présente description, le terme de "série des lanthanides" désigne la série des terres rares des éléments de nombre atomique de 58 à 71. Dans la série des lanthanides, M est de préférence du néodyme, du samarium. Plus préférentiellement, M est de l'yttrium.

L'invention publie également un procédé de préparation du composant catalytique (I), qui comprend les étapes de :

- a) mise en suspension de MCl<sub>3</sub>(THF)<sub>n</sub> dans de l'éther,
- b) mise en suspension d'un sel de dilithium de (Cp - R" - Flu) dans de l'éther,
- c) exécution de la réaction de métathèse saline des suspensions a) et b) à une température de -80°C à 60°C, et où la proportion molaire des suspensions b) à a) est inférieure à 2,
- d) cristallisation du produit obtenu en c) dans l'éther,
- e) récupération d'une poudre cristalline,
- f) allylation de la poudre cristalline de l'étape e) au moyen de ClMg(C<sub>3</sub>R'<sub>5</sub>) ou LiC<sub>3</sub>R'<sub>5</sub> ou d'un agent d'allylation équivalent, dans un solvant, à une température de -80°C à 60°C, où R' est de l'hydrogène ou un radical hydrocarbyle comportant de 1 à 20 atomes de carbone,
- g) récupération d'un complexe neutre de formule



Les quantités molaires relatives du ligand et de MCl<sub>3</sub>(THF)<sub>n</sub> sont de préférence de un à un.

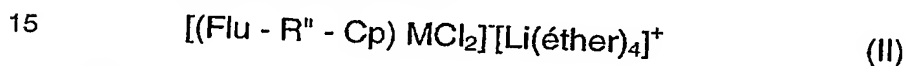
L'éther peut être choisi par exemple parmi le tétrahydrofuranne (THF), le dioxanne, l'oxyde de diéthyle ou l'oxyde de diisopropyle. Le THF ou l'oxyde de diéthyle ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) sont préférentiels.

Le solvant peut être choisi parmi un hydrocarbure aliphatique ou aromatique comme par exemple le toluène, le xylène, le pentane, le cyclohexane, l'heptane.

La poudre cristalline obtenue à l'étape a) est extrêmement sensible à l'air. Elle est insoluble dans le pentane, peu soluble dans le toluène et facilement soluble dans le tétrahydrofuranne (THF) ou l'oxyde de diéthyle.

Des études par diffraction aux rayons X de plusieurs cristaux appropriés isolés des produits de l'étape e) et des études par RMN ont suggéré que deux composés sont en équilibre :

- un composé de formule



et

- un composé de formule



Cet équilibre est schématiquement représenté à la Fig. 1, qui expose en outre comment l'équilibre est altéré pendant l'allylation, et le spectre RMN- $^1\text{H}$  du mélange des composés (II) et (III) est représenté à la Fig. 2 en fonction de la température.

L'anion de formule ionique (III) est représenté à la Fig. 3.

Dans un autre aspect, l'invention couvre l'utilisation du composant métallocène (I), avec ou sans agent d'activation ou agent de transfert pour la polymérisation contrôlée de monomères polaires ou non polaires.

L'invention expose en outre un procédé d'homopolymérisation de monomères polaires ou non polaires avec un comonomère, ledit procédé comprenant les étapes de :

- fourniture du composant métallocène de la formule (I),
- fourniture facultative d'un agent d'activation ou d'un agent de

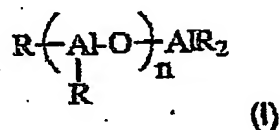
transfert,

- fourniture d'un monomère et d'un comonomère facultatif,
- maintien du système dans des conditions de polymérisation,
- obtention du polymère souhaité.

5 L'agent d'activation facultatif comprend des acides de Lewis possédant une action ionisante et ayant une activité de coordination faible ou nulle. Généralement, tous les activateurs utilisés avec les métaux du groupe IV du tableau périodique peuvent être utilisés dans l'invention. Des agents d'activation appropriés contenant de l'aluminium  
10 comprennent un alumoxane ou un alkylaluminium.

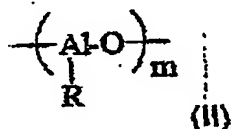
Les alumoxanes qui peuvent être utilisés dans l'invention sont bien connus et comprennent de préférence des alumoxanes alkyls linéaires et/ou cycliques oligomères représentés par la formule (I) :

15



pour des alumoxanes oligomères linéaires, et par la formule (II)

20

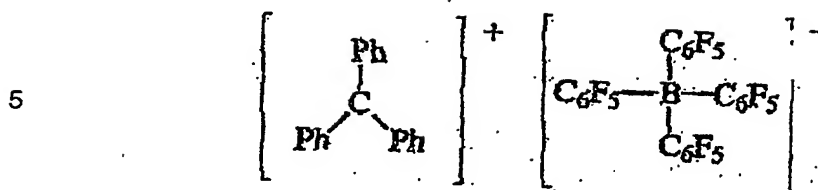


pour des alumoxanes oligomères cycliques,

25 où n a une valeur de 1 à 40, de préférence de 10 à 20, m a une valeur de 3 à 40, de préférence de 3 à 20, et R est un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>, de préférence méthyle. En général, dans la préparation d'alumoxanes à partir, par exemple, de triméthylaluminium et d'eau, on obtient un mélange de composés linéaires et cycliques.

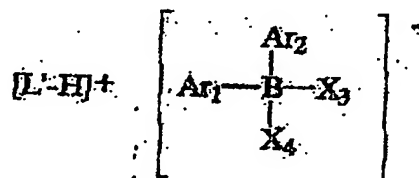
30 Des agents d'activation appropriés contenant du bore peuvent comprendre un boronate de triphénylcarbénium, tel qu'un tétrakis-pentafluorophényl-borato-triphenylcarbénium comme décrit dans

EP-A-0427696 :



ou ceux de la formule générale ci-dessous, comme décrit dans EP-A-0277004 (page 6, ligne 30 à page 7, ligne 7) :

10



15

D'autres agents d'activation préférentiels comprennent de l'hydroxy-isobutylaluminium et des aluminoxinates métalliques.

On peut aussi utiliser des agents d'alkylation du type  $\text{MgR}'_2$ , où les  $\text{R}'$  sont identiques ou différents et représentent un radical hydrocarbyle comportant de 1 à 20 atomes de carbone.

20

Les agents de transfert comprennent par exemple  $\text{H}_2$  et des hydrosilanes de la formule  $\text{HSiR}''_3$ , où les  $\text{R}''$  sont identiques ou différents et représentent de l'hydrogène ou un hydrocarbyle comportant de 1 à 20 atomes de carbone. On les choisit en fonction du monomère à polymériser.

25

Les monomères que l'on peut utiliser dans l'invention comprennent des monomères non polaires, comme par exemple l'éthylène, des  $\alpha$ -oléfines, du styrène, et des monomères polaires comme par exemple des acrylates ou des diènes. On a utilisé de préférence le styrène et le méthacrylate de méthyle.

30

Le système catalytique selon l'invention peut être utilisé dans tout type de procédé d'homo- ou de copolymérisation, pour autant que l'activité catalytique requise ne soit pas altérée. Dans une réalisation

préférentielle de l'invention, le système catalytique est utilisé dans un procédé de polymérisation dans la masse ou dans un procédé de polymérisation en solution, qui est homogène, ou dans un procédé en suspension, qui est hétérogène. Dans un procédé en solution, des solvants typiques comprennent le THF ou des hydrocarbures comportant de 4 à 7 atomes de carbone, comme l'heptane, le toluène ou le cyclohexane. Dans un procédé en suspension, il est nécessaire d'immobiliser le système catalytique sur un support inerte, en particulier un support solide poreux tel que du talc, des oxydes inorganiques et des matériaux de support résiniques tels qu'une polyoléfine. De préférence, le matériau de support est un oxyde inorganique sous forme finement divisée.

Des matériaux d'oxydes inorganiques appropriés, qu'il est souhaitable d'utiliser selon l'invention, comprennent des oxydes de métaux des groupes IIA, IIIA, IVA ou IVB, comme la silice, l'alumine et leurs mélanges. D'autres oxydes inorganiques que l'on peut utiliser, seuls ou en combinaison avec de la silice ou de l'alumine, sont la magnésie, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, et similaires. D'autres matériaux de support peuvent toutefois être utilisés, par exemple des polyoléfines fonctionnalisées finement divisées comme du polyéthylène finement divisé.

De préférence, le support est un support de silice d'une surface spécifique de 200 à 700 m<sup>2</sup>/g et d'un volume poreux de 0,5 à 3 ml/g.

Les températures de polymérisation vont de -20°C à 100°C.

L'invention couvre également les polymères que l'on peut obtenir par polymérisation en présence des composants catalytiques décrits ci-dessus.

#### LISTE DES FIGURES

La Fig. 1 représente un mécanisme schématique de formation des composés (I), (II) et (III). Sur le dessin, R représente C<sub>3</sub>R<sup>n</sup> comme défini dans la description.

La Fig. 2 représente la structure cristalline de l'anion  $[(\eta^3, \eta^5\text{-Flu-CR}_2\text{-Cp})(\eta^1, \eta^5\text{-Flu-CR-Cp})\text{Y}][\text{Li}(\text{éther})_4]^+$ . Les ellipsoïdes correspondent à une probabilité de 50%.

La Fig. 3 représente la relation entre la température et le spectre RMN- $^1\text{H}$  du mélange obtenu à l'étape e) dans une solution de THF- $\text{d}_8$ .

### EXEMPLES

Synthèse de  $(\eta^5, \eta^5\text{-Cp-CMe}_2\text{-Flu})\text{Y}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{THF})$

Une synthèse "tout en un" de  $(\eta^5, \eta^5\text{-Cp-CMe}_2\text{-Flu})\text{Y}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{THF})$  a été préparée à partir de  $\text{YCl}_3$ .

A une solution de  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{H-CMe}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{H}$  (1,0 g, 3,67 mmoles) dans de l'éther diéthylique (50 ml) à  $-10^\circ\text{C}$ , on a ajouté sous agitation vigoureuse 2 équivalents de  $\text{n-BuLi}$  (4,6 ml d'une solution 1,6 M dans de l'hexane, 7,34 mmoles). On a laissé le mélange réactionnel se réchauffer à température ambiante. La solution a viré au jaune foncé et après 3 heures, une poudre jaune cristalline a précipité. A cette suspension du sel de dilithium dans de l'éther, refroidie à  $-20^\circ\text{C}$ , on a ajouté une suspension de  $\text{YCl}_3(\text{THF})_n$  (préparée à partir de 0,72 g, 3,68 mmoles de  $\text{YCl}_3$  anhydre) dans du  $\text{Et}_2\text{O}$  (50 ml). Après agitation vigoureuse et réchauffage à température ambiante, le mélange réactionnel a viré au rouge foncé. La solution rouge a été décantée du précipité et évaporée sous vide, pour donner 0,8 g de poudre rouge foncé. A une suspension de 0,390 g de la poudre rouge de  $[(\text{Cp-CMe}_2\text{-Flu})\text{YCl}_2][\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})(\text{THF})_3]^+$  dans 20 ml de toluène, on a ajouté une solution de chlorure d'allylmagnésium (0,27 ml d'une solution 2 M dans du THF, 0,54 mmoles). Le mélange réactionnel a été agité pendant 8 h à température ambiante. La solution brun jaunâtre résultante a été filtrée et on a éliminé sous vide les constituants volatils. Le résidu a été lavé au pentane (2 x 15 ml) et séché sous vide, pour donner une poudre jaune de  $(\text{Cp-CMe}_2\text{-Flu})\text{Y}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{THF})$  (0,16 g, 65%). Les résultats de la RMN- $^1\text{H}$  (toluène -  $\text{d}_8$ , 200 MHz,  $50^\circ\text{C}$ ) étaient les suivants :  $\delta = 7,90$  (d, 4H,

$J_{HH} = 7,0$  Hz, Flu), 7,0-6,8 (m, 4H, Flu), 5,82 (t, 1 H,  $J_{HH} = 2,6$  Hz, Cp), 5,59 (t, 1H,  $J_{HH} = 2,6$  Hz, Cp), 3,13 (br m, 4H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>, THF), 2,45 (br m, 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>, THF), 2,24 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,93 (br m, 4H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 1,21 (br m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>, THF). RMN-<sup>1</sup>H (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz, -70 °C) :  $\delta$  7,93 (d, 2H,  $J_{HH} = 7,7$  Hz, Flu), 7,63 (d, 2H,  $J_{HH} = 7,7$  Hz, Flu), 7,05 (t, 2H, Flu), 6,49 (t, 2H, Flu), 6,23 (s, 2H, Cp), 5,57 (s, 2H, Cp), 4,66 (m, 1H,  $J_{HH} = 13,0$  Hz, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 1,86 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,52 (d, 4H,  $J_{HH} = 13,0$  Hz, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>). Les résultats de la RMN-<sup>13</sup>C (THF-d<sub>8</sub>, 75 MHz, -70°C) étaient les suivants :  $\delta = 143,2$  (CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 132,8, 130,8, 125,6, 120,8, 120,3, 110,3, 110,1, 107,1, 106,8, 103,7, 103,5, 98,6 (Flu et Cp), 57,7 (CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 38,5 (CCH<sub>3</sub>).

#### Polymérisation de méthacrylate de méthyle (MMA).

A une quantité préalablement pesée d'environ 10 mg de (Cp-CMe<sub>2</sub>-Flu)Y(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(THF) dans du toluène, on a ajouté du méthacrylate de méthyle (3,0 ml, 27,7 mmoles), au moyen d'une seringue, et on a énergiquement agité à une température de -15°C. Après un laps de temps d'une heure, on a ouvert le tube de Schlenk à l'air et ajouté de l'acétone (30 ml) afin de stopper la réaction et de dissoudre le polymère formé. On a précipité le polymère par addition de méthanol (environ 200 ml), filtré, lavé deux fois au méthanol (30 ml) et séché sous vide. La proportion [MMA] / [Y] était d'environ 300. La moyenne numérique de poids moléculaire Mn et la moyenne pondérale de poids moléculaire Mw ont été déterminées par CPG dans du THF en utilisant un étalonnage universel vis-à-vis de témoins de polystyrène. La distribution de poids moléculaire est décrite par l'indice de polydispersité D défini comme étant le rapport Mn/Mw de la moyenne pondérale de poids moléculaire à la moyenne numérique de poids moléculaire. La microstructure du polymère a été déterminée par RMN-<sup>1</sup>H dans du CDCl<sub>3</sub>. Le polymère résultant présente une moyenne numérique de poids moléculaire Mn de 424 000 et un indice de polydispersité D de 1,41 et la tacticité suivante : rr = 67%, mr = 27% et mm = 6%. Le

rendement était de 29%.

### Polymérisation de styrène

- 5 On a procédé à une polymérisation dans la masse et à une polymérisation en solution de styrène, toutes deux sur un échantillon brut et un échantillon recristallisé de  $(\text{Cp-CMe}_2\text{-Flu})\text{Y}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{THF})$ . Les conditions et les résultats sont reproduits au tableau I.

Tableau I

Complexe	Cond.	T (°C)	Temps (h)	Rendement (%)	Mn (10 <sup>3</sup> )	Mw/Mn	T <sub>m</sub> (°C)
brut	masse	20	1	47	nd	nd	269
brut	toluène	20	2	28	nd	nd	268
recrist.	masse	20	2	26	nd	nd	268
recrist.	toluène	60	0,3	8	nd	nd	
recrist.	toluène	60	0,66	20	nd	nd	

[Styrène] / [y] : environ 2000.



## REVENDEICATIONS

1. Composant catalyseur métallocène de formule  
(Flu - R" - Cp) M ( $\eta^3$  - C<sub>3</sub>R'<sub>5</sub>)(éther)<sub>n</sub> (I)

dans laquelle Cp est du cyclopentadiényle, substitué ou non substitué,  
5 Flu est du fluorényle, substitué ou non substitué, R" est un pont structurel  
entre Cp et Flu conférant la stéréorigidité du composant, M est un métal  
du groupe III du tableau périodique, chaque R' est identique ou différent  
et représente de l'hydrogène ou un radical hydrocarbyle comportant de 1  
à 20 atomes de carbone, et n est 0, 1, ou 2.

- 10 2. Composant catalyseur métallocène selon la  
revendication 1, où M est de l'yttrium, du lanthane, du néodyme ou du  
samarium.

3. Composant catalyseur métallocène selon la  
revendication 1 ou la revendication 2, où R" est CMe<sub>2</sub>.

- 15 4. Composant catalyseur métallocène selon l'une  
quelconque des revendications qui précèdent, où C<sub>3</sub>R'<sub>5</sub> est CH<sub>2</sub>-  
CH=CH<sub>2</sub>.

5. Procédé de préparation du composant catalyseur  
selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, comprenant les étapes  
20 de :

a) mise en suspension de MCl<sub>3</sub>(THF)<sub>n</sub> dans de l'éther,

b) mise en suspension d'un sel de dilithium de (Cp - R" - Flu) dans de  
l'éther,

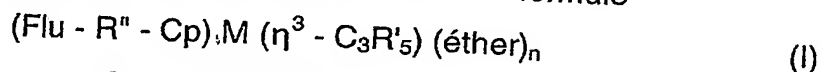
- c) exécution de la réaction de métathèse saline des suspensions a) et b)  
25 à une température de -80°C à 60°C, et où la proportion molaire des  
suspensions b) à a) est inférieure à 2,

d) cristallisation du produit obtenu en c) dans l'éther,

e) récupération d'une poudre cristalline,

- f) allylation de la poudre cristalline de l'étape e) au moyen de  
30 ClMg(C<sub>3</sub>R'<sub>5</sub>) ou d'un agent d'allylation équivalent, dans un solvant, à  
une température de -80°C à 60°C, où R' est de l'hydrogène ou un  
radical hydrocarbyle comportant de 1 à 20 atomes de carbone,

g) récupération d'un complexe neutre de formule



6. Procédé selon la revendication 5, où la proportion molaire de la suspension b) à la suspension a) est d'environ 1.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, où ladite réaction de métathèse saline est entreprise à une température d'environ 20°C.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, où l'éther est du THF ou de l'oxyde de diéthyle.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, où le solvant est du toluène.

10. Utilisation du composant catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 avec ou sans agent d'activation ou agent de transfert pour le polymérisation de monomères polaires ou non polaires.

11. Procédé de préparation de polymères, comprenant les étapes de :

- fourniture du composant métallocène selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,
- fourniture facultative d'un agent d'activation et/ou d'un agent de transfert,
- fourniture d'un monomère polaire ou non polaire et d'un comonomère facultatif,
- maintien du système dans des conditions de polymérisation,
- obtention du polymère souhaité.

12. Procédé selon la revendication 11, où le monomère non polaire est une  $\alpha$ -oléfine, de l'éthylène ou du styrène.

13. Procédé selon la revendication 11, où le monomère polaire est un méthacrylate ou un diène.

14. Polymères que l'on peut obtenir par le procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13.

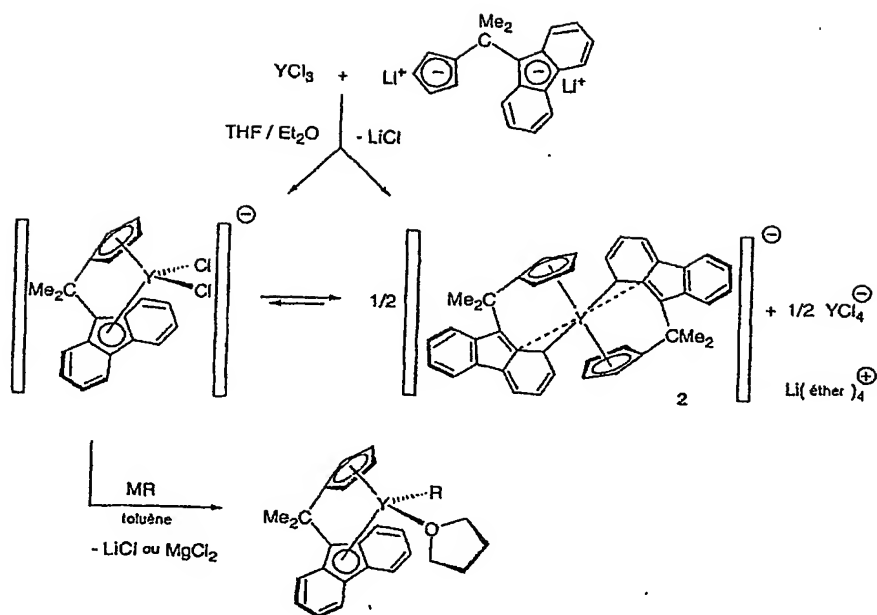


FIGURE 1

2 / 3

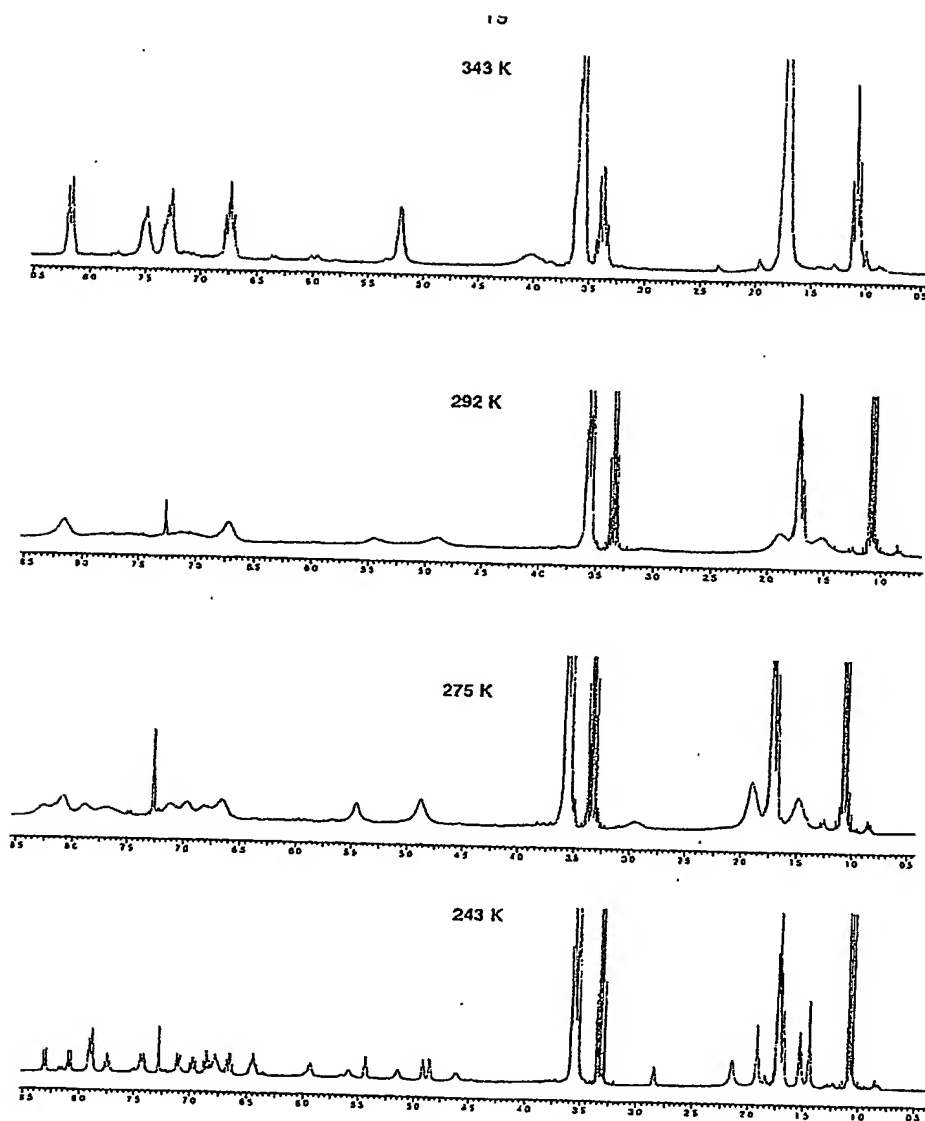


FIGURE 2

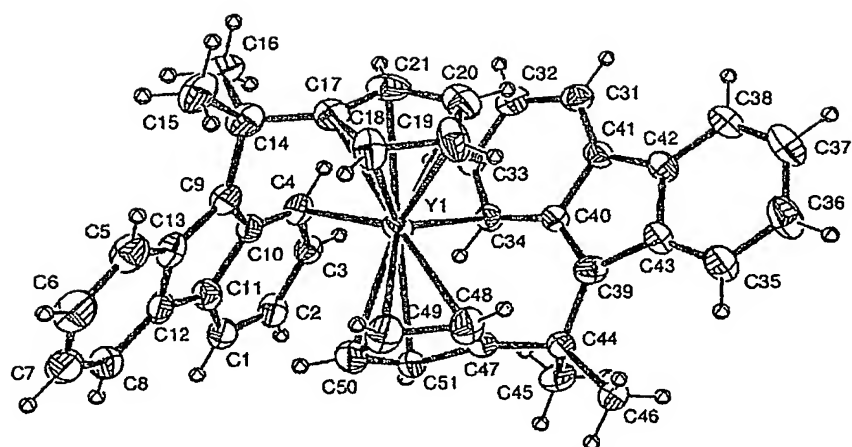


FIGURE 3

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



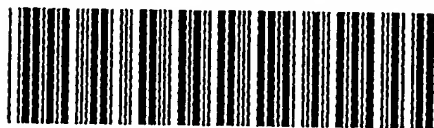
Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		AM 1913/TS/MHB
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0300086
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)		
METALLOCENES PONTES DU GROUPE III A BASE DE LIGANDS CYCLOPENTADIENYLE-FLUORENYLE		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>		
ATOFINA Research		
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	<b>Nom</b>	CARPENTIER
	<b>Prénoms</b>	Jean-François
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	5 Allée des Lilas
	<b>Code postal et ville</b>	1315161910 ACIGNE - FRANCE
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
<b>2</b>	<b>Nom</b>	KIRILLOV
	<b>Prénoms</b>	Evgueni
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	INSA - Résidence Les Glénans 20 Avenue des Buttes de Coesmes
	<b>Code postal et ville</b>	1315101413 RENNES Cedex - FRANCE
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
<b>3</b>	<b>Nom</b>	RAZAVI
	<b>Prénoms</b>	Abbas
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	35 Domaine de la Brisée
	<b>Code postal et ville</b>	171010101 MONS - BELGIQUE
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b>		
<b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b>		
<b>OU DU MANDATAIRE</b>		
(Nom et qualité du signataire)		
SARRAF Tarek		

PCT Application

PCT/EP2004/000142



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**